

**PRODUCTION OF P-HYDROXYBENZALDEHYDE****Publication number:** JP1100141**Publication date:** 1989-04-18**Inventor:** NAKAMURA ISAO; SAITO NOBORU; TAKATSU KAZUHIRO**Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND**Classification:**

**- international:** C07C47/565; B01J23/22; B01J23/28; B01J23/30; B01J23/31; B01J23/34; B01J23/68; B01J23/84; B01J23/847; B01J27/198; B01J27/199; C07B61/00; C07C45/00; C07C45/36; C07C67/00; C07B61/00; C07C47/52; B01J23/16; B01J23/54; B01J23/76; B01J27/14; C07B61/00; C07C45/00; C07C67/00; C07B61/00; (IPC1-7): B01J23/22; B01J23/28; B01J23/30; B01J23/31; B01J23/34; B01J23/68; B01J23/84; B01J27/198; C07B61/00; C07C45/36; C07C47/565

**- European:****Application number:** JP19870254605 19871012**Priority number(s):** JP19870254605 19871012**Report a data error here****Abstract of JP1100141**

**PURPOSE:** To obtain the titled compound with simple process in high yield, by the catalytic vapor-phase oxidation of p-cresol with an O<sub>2</sub>-containing gas in the presence of a catalyst containing V, an element selected from K, Rb, Cs and Tl and an element selected from copper, silver, P, Sb, Bi, etc.

**CONSTITUTION:** p-Hydroxybenzaldehyde is produced from p-cresol by catalytic vapor-phase oxidation in the presence of an oxide catalyst containing (A) vanadium and (B) at least one element selected from potassium, rubidium, cesium and thallium or, further, (C) at least one element selected from copper, silver, phosphorus, antimony, bismuth, tin, lead, manganese, molybdenum and tungsten. The atomic ratios of the catalyst elements excluding oxygen are preferably within the range of formula. The process can be carried out extremely advantageously since it does not necessitate auxiliary materials and the amount of waste water, etc., is remarkably decreased.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-100141

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)4月18日

C 07 C 47/565  
45/36

8018-4H

※

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 p-ヒドロキシベンズアルデヒドの製造方法

⑯ 特 願 昭62-254605

⑰ 出 願 昭62(1987)10月12日

⑱ 発 明 者 中 村 伊 佐 夫 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 斉 藤 昇 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 高 津 和 廣 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地 日本触媒化学工業株式会社内

㉑ 出 願 人 日本触媒化学工業株式会社 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地

最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

p-ヒドロキシベンズアルデヒドの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) p-クレゾールの分子状酸素含有ガスによる接触気相酸化によりp-ヒドロキシベンズアルデヒドを製造する際に、バナジウムとカリウム、ルビジウム、セシウム、タリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の元素とを、またはさらに銅、銀、リン、アンチモン、ビスマス、スズ、鉛、マンガン、モリブデン、タングステンからなる群より選択される少なくとも1種以上の元素を含んでなる酸化物触媒を用いることを特徴とするp-ヒドロキシベンズアルデヒドの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、p-クレゾールの接触気相酸化により、p-ヒドロキシベンズアルデヒドを製造する方法に関する。

本発明により得られるp-ヒドロキシベンズア

ルデヒドは、医薬・農薬等有機化学工業における中間体として非常に有用であり、既に広く使用されているものである。

(従来技術)

p-ヒドロキシベンズアルデヒドの製造法としては、従来フェノールのReimer-Tiemann反応により合成する方法(米国特許第3,365,500号、同第4,324,922号)が知られていたが、オルト体が多く副生するため、パラ体を合成するには、良い方法とは言えない。

また、p-クレゾールを原料に用い、塩素化、加水分解して、p-ヒドロキシベンズアルデヒドを合成する方法(特公昭47-49046号、特開昭52-153925号公報等)があるが、塩素化する前に、水酸基をクロル炭酸エステルあるいはアセチル化等により予め保護する必要があり、工程も複雑となる。

最近、p-クレゾールの直接酸化によりp-ヒドロキシベンズアルデヒドを合成する方法がいくつか報告されている。

例えば、p-クレゾールを塩基(NaOH等)の存在下、コバルト、銅、鉄、ニッケル等の化合物を触媒として酸素含有ガスで酸化する方法(特公昭61-51571号、特開昭61-24535号、特開昭61-132836号、特開昭62-135443号、特開昭62-153240号等)が報告されている。

しかしながら、これらは何れも液相酸化による方法で、気相酸化による方法はこれまで知られていない。

(発明が解決しようとする問題点)

p-クレゾールの酸化により、p-ヒドロキシベンズアルデヒドを製造する方法として、上述の如き液相酸化による方法では反応生成物の回収、分離、精製等が容易でなく、廃水処理等の問題点も多い。例えば、特公昭61-51571号公報に記載の方法では、原料p-クレゾールに対して当量以上の塩基を用いるため、反応後、酸による中和、有機溶剤による抽出、抽出液の濃縮、蒸留、晶析等、生成物の分離、回収、精製に多くの工程が必要であり、また中和廃水の処理等工業的に実

るに至った。

用  
(作業及び効果)

本発明の方法は、従来の液相酸化に比べ、副原料も入らず、簡単な製造工程で、収率良くp-ヒドロキシベンズアルデヒドを製造することができ、かつ廃水廃液等も大幅に低減でき経済的にも非常に有利な方法である。

本発明の触媒は、原料物質として種々のものを使用できる。バナジウム源としては、例えばメタバナジン酸アンモニウム、五酸化バナジウム、シユウ酸バナジル、硫酸バナジル等、カリウム、ルビジウム、セシウム、タリウム源としては、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酸化物等、リン化合物としては、リン酸、リン酸アンモニウム等、銅、銀、アンチモン、ビスマス、スズ、鉛、マンガ源としては、硝酸塩、シユウ酸塩、炭酸塩、酢酸塩、硫酸塩、酸化物等、モリブデン、タングステン源としては、各々モリブデン酸アンモニウム、タングステン酸アンモニウム、酸化物等が好適に使用される。

施するには多くの問題がある。また、精製困難な副生物が多く、品質的には不十分なものである。  
(問題を解決するための手段)

これらの問題を解決する方法として、選択性の良い気相酸化による合成法が開発されれば、副原料や溶媒なども不必要になり製造工程の簡略化が図れ、工業的見地からすれば非常に有利な反応と言える。

本発明者らは、鋭意検討した結果、p-クレゾールの分子状酸素含有ガスによる接触気相酸化によりp-ヒドロキシベンズアルデヒドを製造する際に、触媒としてバナジウムとカリウム、ルビジウム、セシウム、タリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の元素とを、またはさらに銅、銀、リン、アンチモン、ビスマス、スズ、鉛、マンガ、モリブデン、タングステンからなる群より選択される少なくとも1種以上の元素を含んでなる酸化物触媒を用いることにより収率良くかつ品質的にも高純度のp-ヒドロキシベンズアルデヒドが得られることを見出し本発明を完成す

触媒活性は上述した構成元素からなる酸化物触媒により十分発揮されるが、好適には各元素の組成比としては、特に酸素を除く原子比で $V_1-(K, Rb, Cs, Tl)_{0.01 \sim 1.0}-(Cu, Ag, P, Sb, Bi, Sn, Pb, Mn, Mo, W)_{0 \sim 1.0}$ の範囲が好ましい。さらに好ましくは、 $V_1-(K, Rb, Cs, Tl)_{0.1 \sim 0.9}-(Cu, Ag, P, Sb, Bi, Sn, Pb, Mn, Mo, W)_{0.01 \sim 0.8}$ の範囲である。

本発明の触媒は担体なしでも用いることができるが、好ましくは担体が使用される。担体としては粉末担体或いは球状、円柱状、破砕状、リング状等の成型担体を使用され、好適にはシリカ、ケイソウ土、アルミナ、シリコンカーバイド、ジルコニア、チタニア等の担体が用いられる。

本発明の触媒の調製法としては、下記の如き方法が好ましい。

バナジウム化合物を含む水溶液にK, Rb, Cs, Tlより選ばれる元素の1種以上の化合物を添加する。次にCu, Ag, P, Sb, Bi, Sn, Pb, Mn, Mo, Wより選ばれる元素の1種以上の化合物を加え、更に粉末担体を出来上がり触媒に対して10~80

重量%加える。これを蒸発乾固した後、100～250℃で乾燥し、更に空气中450～700℃で焼成する。

上記の如く調製される触媒を用いp-クレゾールの接触気相酸化を行う場合、原料ガス組成はp-クレゾール濃度0.1～2容量%、分子状酸素濃度5～20容量%、残部水蒸気、窒素、炭酸ガス、アルゴン等の不活性ガスからなり、好ましくは、p-クレゾール0.1～2容量%、空気28.0～89.9容量%、水蒸気10～70容量%である。また、空間速度は1000～10000 hr<sup>-1</sup> (STP基準)、反応温度は300～500℃なる条件下で好適に反応を行うことができる。

以下実施例をあげて本発明を更に詳細に説明する。

実施例及び比較例中の転化率、単流収率、選択率は次の定義に従うものとする。

p-クレゾール転化率(モル%) =

$$\frac{\text{反応した p-クレゾールのモル数}}{\text{供給した p-クレゾールのモル数}} \times 100$$

気40.0容量%からなる原料ガスを流<sup>し</sup>、空<sup>間</sup>速度5000 hr<sup>-1</sup> (STP基準)、反応温度400℃にて反応を行つた。反応結果を表-1に示した。

#### 実施例2～4

実施例1において硝酸カリウムの代わりに各々について硝酸ルビジウム6.74g、硝酸セシウム7.13g、硝酸タリウム12.18gを用いた以外は実施例1と同様に行つた。結果を表-1に示した。

#### 実施例5

実施例1において硝酸カリウムの量を2.77gとし、同時に硝酸セシウム3.57gを加えた以外は実施例1と同様に行つた。

#### 実施例6

温水約200 mlにメタバナジン酸アンモニウム10.7gを添加後、硝酸ルビジウム2.70gと硝酸タリウム4.87gを水約50 mlに溶かしたものを加えた。70℃で約1時間攪拌後ケイソウ土(セライト(商品名))6.5gを加え、蒸発乾固した。これを実施例1と同様に乾燥、焼成を行い、同じ

p-ヒドロキシベンズアルデヒド単流収率(モル%) =

$$\frac{\text{生成した p-ヒドロキシベンズアルデヒドのモル数}}{\text{供給した p-クレゾールのモル数}} \times 100$$

p-ヒドロキシベンズアルデヒド選択率(モル%) =

$$\frac{\text{生成した p-ヒドロキシベンズアルデヒドのモル数}}{\text{反応した p-クレゾールのモル数}} \times 100$$

#### (実施例)

##### 実施例1

温水約200 mlにメタバナジン酸アンモニウム10.7gを添加後硝酸カリウム5.55gを水約50 mlに溶かしたものを加えた。70℃で約1時間攪拌後ケイソウ土(セライト(商品名))6.5gを加え、蒸発乾固した。これを120℃で2時間、更に220℃で16時間乾燥後、空气中600℃で6時間焼成した。

このものを9～20メツシユに粉碎し15 mlを内径10 mm<sup>φ</sup>のステンレスU字管に充填し、p-クレゾール1.0容量%、空気59.0容量%、水蒸

条件で反応を行つた。結果を表-1に示した。

##### 実施例7

実施例6において、硝酸ルビジウムの代わりに硝酸セシウム5.35gを用いた以外は実施例6と同様に行つた。

##### 実施例8～18

実施例3において、硝酸セシウムを添加後更に各々について硝酸銅2.21g、硝酸銀1.55g、85%リン酸3.16g、85%リン酸6.33g、三酸化アンチモン4.00g、硝酸ビスマス13.31g、酸化スズ4.14g、硝酸鉛9.09g、硝酸マンガン2.36g、モリブデン酸アンモニウム1.62g、タングステン酸アンモニウム12.39gを添加した以外は実施例3と同様に触媒を調製し同じ条件で反応を行つた。結果を表-1に示した。

##### 実施例19

実施例8において硝酸銅を添加後更に三酸化アンチモン4.00gを加えた以外は実施例8と同様に行つた。

## 実施例 20

実施例 9 において、硝酸銀を添加後更に 85% リン酸 6.33g を加えた以外は実施例 9 と同様に行つた。

## 実施例 21

実施例 9 において、硝酸銀を添加後更に 85% リン酸 3.16g とタングステン酸アンモニウム 2.39g を添加した以外は実施例 9 と同様に行つた。

## 比較例 1

実施例 11 において硝酸セシウムの使用量を 0 とした以外は実施例 11 と同様に行つた。結果を表 - 1 に示した。

## 比較例 2

実施例 19 において硝酸セシウムの使用量を 0 とした以外は実施例 19 と同様に行つた。結果を表 - 1 に示した。

表 - 1

| 実施例 | 触媒組成 (酸素を除く) |                                     |   | 反応温度<br>(℃) | p-クレゾール<br>転化率<br>(モル%) | p-ヒドロキシベンズ<br>アルデヒド選択率<br>(モル%) | p-ヒドロキシベンズ<br>アルデヒド単流収率<br>(モル%) |
|-----|--------------|-------------------------------------|---|-------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
|     | V            | K, Rb, Cs, Tl                       | Cu, Ag, P, Sb, Bi, Sn, Pb, Mn, Mo, W                |             |                         |                                 |                                  |
| 1   | 1.0          | K <sub>0.6</sub>                    | —   | 400         | 83.5                    | 40.6                            | 33.9                             |
| 2   | "            | Rb <sub>0.5</sub>                   | —   | "           | 80.1                    | 44.2                            | 35.4                             |
| 3   | "            | Cs <sub>0.4</sub>                   | —   | "           | 80.8                    | 44.6                            | 36.0                             |
| 4   | "            | Tl <sub>0.5</sub>                   | —   | "           | 80.4                    | 46.6                            | 37.5                             |
| 5   | "            | K <sub>0.3</sub> Cs <sub>0.2</sub>  | —   | "           | 82.1                    | 44.8                            | 36.8                             |
| 6   | "            | Rb <sub>0.2</sub> Tl <sub>0.2</sub> | —   | "           | 80.5                    | 47.6                            | 38.3                             |
| 7   | "            | Cs <sub>0.3</sub> Tl <sub>0.2</sub> | —   | "           | 80.3                    | 48.8                            | 39.2                             |
| 8   | "            | Cs <sub>0.4</sub>                   | Cu <sub>0.1</sub>                                   | "           | 81.0                    | 53.8                            | 43.6                             |
| 9   | "            | "                                   | Ag <sub>0.1</sub>                                   | "           | 83.2                    | 51.6                            | 42.9                             |
| 10  | "            | "                                   | P <sub>0.3</sub>                                    | "           | 81.4                    | 56.0                            | 45.6                             |
| 11  | "            | "                                   | P <sub>0.6</sub>                                    | "           | 80.1                    | 55.4                            | 44.4                             |
| 12  | "            | "                                   | Sb <sub>0.3</sub>                                   | "           | 82.4                    | 53.2                            | 43.8                             |
| 13  | "            | "                                   | Bi <sub>0.3</sub>                                   | "           | 82.2                    | 52.7                            | 43.3                             |
| 14  | "            | "                                   | Sn <sub>0.3</sub>                                   | "           | 80.5                    | 54.9                            | 44.2                             |
| 15  | "            | "                                   | Pb <sub>0.3</sub>                                   | "           | 81.9                    | 51.5                            | 42.2                             |
| 16  | "            | "                                   | Mn <sub>0.1</sub>                                   | "           | 83.1                    | 48.5                            | 40.3                             |
| 17  | "            | "                                   | Mo <sub>0.1</sub>                                   | "           | 81.2                    | 49.4                            | 40.1                             |
| 18  | "            | "                                   | W <sub>0.1</sub>                                    | "           | 83.3                    | 56.1                            | 46.7                             |
| 19  | "            | "                                   | Cu <sub>0.1</sub> Sb <sub>0.3</sub>                 | "           | 83.1                    | 60.4                            | 50.2                             |
| 20  | "            | "                                   | Ag <sub>0.1</sub> P <sub>0.6</sub>                  | "           | 84.7                    | 58.3                            | 49.4                             |
| 21  | "            | "                                   | Ag <sub>0.1</sub> P <sub>0.3</sub> W <sub>0.1</sub> | "           | 83.4                    | 61.6                            | 51.4                             |
| 比較例 |              |                                     |   |             |                         |                                 |                                  |
| 1   | 1.0          | —                                   | P <sub>0.6</sub>                                    | 400         | 86.4                    | 4.6                             | 4.0                              |
| 2   | "            | —                                   | Cu <sub>0.1</sub> Sb <sub>0.3</sub>                 | "           | 85.1                    | 5.5                             | 4.7                              |

第1頁の続き

| ⑤Int. Cl. <sup>4</sup> |        | 識別記号  | 庁内整理番号    |
|------------------------|--------|-------|-----------|
| // B 01 J              | 23/22  |       | Z-8017-4G |
|                        | 23/28  |       | Z-8017-4G |
|                        | 23/30  |       | Z-8017-4G |
|                        | 23/31  |       | Z-8017-4G |
|                        | 23/34  |       | Z-8017-4G |
|                        | 23/68  |       | Z-8017-4G |
|                        | 23/84  | 3 0 1 | Z-8017-4G |
| C 07 B                 | 27/198 |       | Z-6750-4G |
|                        | 61/00  | 3 0 0 |           |